

**2,2-DIFLUOROPROPIONIC ACID DERIVATIVE**

**Patent number:** JP2223538  
**Publication date:** 1990-09-05  
**Inventor:** AISAKA YONOSUKE; NEGISHI YOSHIO; KONO SEI  
**Applicant:** DAIKIN IND LTD  
**Classification:**  
- international: **C07C59/125; C07C69/708; C07C69/712; C07C59/00; C07C69/00;** (IPC1-7): C07C59/125; C07C69/708; C07C69/712  
- european:  
**Application number:** JP19900006575 19900116  
**Priority number(s):** JP19900006575 19900116; JP19840253884 19841129

**Report a data error here**

**Abstract of JP2223538**

NEW MATERIAL: A 2,2-difluoropropionic acid derivative shown by the formula  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COY}$  [X is  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^2\text{COO}$  or  $\text{X}'\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ ; Y is F or OR;  $\text{R}^1\text{-R}^3$  are 1-3C saturated aliphatic group or halogenated saturated aliphatic group or phenyl and further  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  are  $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ ;  $\text{X}'$  is F, Cl, Br, I,  $\text{R}^{10}$  or  $\text{R}^2\text{COO}$ ]. EXAMPLE: A compound shown by the formula  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ . USE: A polymerization solvent and a cleaning agent. PREPARATION: (a) A supplying source of X is reacted with 2,2,3,3-tetrafluorooxetane or (b) 2,2,3,3-tetrafluorooxetane is reacted with an alcohol or phenol shown by the formula  $\text{R}^3\text{OH}$  in the presence of the supplying source of X to give a compound shown by the formula  $\text{XCH}_2\text{CF}_2\text{COY}$ .

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-223538

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月5日

C 07 C 59/125  
69/708  
69/712

A 7327-4H  
A 6516-4H  
Z 6516-4H

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 2, 2-ジフルオロプロピオン酸誘導体

⑯ 特 願 平2-6575

⑰ 出 願 昭59(1984)11月29日

⑱ 特 願 昭59-253884の分割

⑲ 発 明 者 逢 坂 洋 之 助 大阪府茨木市白川1丁目16-5

⑲ 発 明 者 根 岸 良 夫 大阪府摂津市一津屋2丁目21-21

⑲ 発 明 者 河 野 聖 大阪府大阪市東淀川区井高野1-1-45

⑳ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

㉑ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

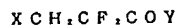
明 細 書

1. 発明の名称

2, 2-ジフルオロプロピオン酸誘導体

2. 特許請求の範囲

1. 式:

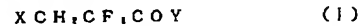


[式中、Xは、 $R_1O-$ 、 $R_1COO-$ (ここで、 $R_1$ および $R_2$ は炭素数1~3の飽和脂肪族基もしくはハロゲン化飽和脂肪族基、 $C_6F_5OCF(CF_3)CF_2-$ またはフェニル基である。)または $X'$   $CH_2CF_2CF_2O-$ (ここで、 $X'$ はF-、 $Cl-$ 、 $Br-$ 、 $I-$ 、 $R_2O-$ または $R_2COO-$ である。); Yは、 $-F$ または $-OR_2$ (ここで、 $R_2$ は炭素数1~3の飽和脂肪族基もしくはハロゲン化飽和脂肪族基またはフェニル基である。)を表す。]  
で示される2, 2-ジフルオロプロピオン酸誘導体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規2, 2-ジフルオロプロピオン酸誘導体に関する。

本発明の新規2, 2-ジフルオロプロピオン酸誘導体は、式:



[式中、Xは、 $R_1O-$ 、 $R_1COO-$ (ここで、 $R_1$ および $R_2$ は炭素数1~3の飽和脂肪族基もしくはハロゲン化飽和脂肪族基、 $C_6F_5OCF(CF_3)CF_2-$ またはフェニル基である。)または $X'$   $CH_2CF_2CF_2O-$ (ここで、 $X'$ はF-、 $Cl-$ 、 $Br-$ 、 $I-$ 、 $R_2O-$ または $R_2COO-$ である。); Yは、 $-F$ または $-OR_2$ (ここで、 $R_2$ は炭素数1~3の飽和脂肪族基もしくはハロゲン化飽和脂肪族基またはフェニル基である。)を表す。] で示される化合物である。

YがFである2, 2-ジフルオロプロピオン酸誘導体(I)は、Xの供給源と2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキセタン(以下、単にテトラフルオロオキセタンという。)とを反応させることにより製造することができる。

Yが $-OR_2$ である2, 2-ジフルオロプロピオン酸誘導体(I)は、Xの供給源の存在下、2, 2,

3,3-テトラフルオロオキシセタンと式:  $R_2O$  (ここで、 $R_2$ は前記と同意義。)で示されるアルコール類またはフェノール類とを反応させることにより製造することができる。

$R_2O$ の供給源としては $R_2OH$ と水酸化アルカリとの混合物または炭アルコールのアルコールが用いられる。 $R_2COO$ の供給源としては対応する酸のアルカリ金属塩(たとえば、ナトリウム塩、カリウム塩)が用いられる。 $X'CH_2CF_2CF_2O$ の供給源としては、 $X'CH_2CF_2COF$ が好ましく用いられる。

テトラフルオロオキシセタンは既知化合物であり、たとえば無水フッ化水素中でテトラフルオロエチレンとパラホルムを反応させることにより合成することができる。

溶媒としては、グライム類などのアプロティック溶媒、エーテル、ベンゼンなどが好ましく用いられる。

反応温度は、0℃～溶媒の沸点温度、好ましくは反応熱により到達する温度以下が採用される。

-3-

IR:  $3600\text{ cm}^{-1}$  (C-H),  $1790\text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1350\sim 1050\text{ cm}^{-1}$  (広いピーク),  $950\text{ cm}^{-1}$ ,  $840\text{ cm}^{-1}$

MS:  $m/e = 155$  (M+1, 0.4%),  $134$  (4.9%),  $45$  (100%),  $29$  (25%),  $15$  (31%)

## 実施例 2

三ツロフラスコに、 $\text{NaH } 7.68\text{ g}$  (0.32 mol) およびモノグライム  $100\text{ ml}$ を加えた。フラスコを氷冷し、氷水のコンデンサーを付け、マグネツトで攪拌しながら2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパノール(5FP)  $48\text{ g}$  (0.32 mol)を滴下ロートで滴下した。滴下の際には激しい水素の発生があり、水素の発生がなくなった時点でテトラフルオロオキシセタン  $15\text{ ml}$  (0.16 mol)の滴下を開始した。滴下には約30分を要した。滴下終了後、溶液が粘稠になり攪拌困難となったため、溶液を水  $300\text{ ml}$ にあげ、下方有機層を分離した。有機層から常圧でモノグライムを留去した後、減圧蒸留した。 $66\sim 68^\circ\text{C}/11\text{ mmHg}$ で $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$   $35.2\text{ g}$ を得た。収率28%。

本発明の2,2-ジフルオロプロピオン酸誘導体(I)は、重合溶媒、洗浄剤として有用である。

次に実施例を示して本発明を具体的に説明する。

## 実施例 1

$300\text{ ml}$ 三ツロフラスコに、 $\text{NaOCH}_3$   $28$ 重量%メタノール溶液を加えた。氷冷下、マグネツトで攪拌しながら、テトラフルオロオキシセタン  $30\text{ ml}$ を滴下ロートで滴下した。オキシセタンは、滴下の際激しく反応したためゆっくりと約1時間かけて滴下した。(三ツロフラスコ上部に氷水冷却コンデンサーを付けた。)

滴下終了後、約1時間室温で攪拌を続けた後、反応を終了した(反応終了点は、G.C.でオキシセタンピークの消失により確認した。)。反応溶液からメタノールを留去した後、水  $200\text{ ml}$ にあげ、エーテル  $300\text{ ml}$ で抽出した。

抽出した溶液から常圧でエーテルを留去した後、減圧蒸留により $58\sim 9^\circ\text{C}/40\text{ mmHg}$ で $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$   $23.4\text{ g}$ を得た。収率47.5%。

-4-

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$   $35.2\text{ g}$ を得た。収率28%。

IR:  $3000\text{ cm}^{-1}$  (C-H),  $1800\text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\sim 950\text{ cm}^{-1}$  (広いピーク)

$^{19}\text{F}$ -NMR (ppm):  $7.6$  (d, 6F),  $36.6$  (t, 2F),  $47.1$  (s, 4F)

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  (ppm) =  $4.8$  (t, 2H)

$4.12$  (t, 2H)

)重なり

$4.1$  (t, 2H)

## 実施例 3

$\text{NaH } 2.17\text{ g}$  (0.057 mol)をモノグライム  $10\text{ ml}$ に懸濁させ、攪拌下に氷冷し、フェノールのモノグライム溶液を滴下させた。水素の発生が終了したのを確認後、テトラフルオロオキシセタン  $2.6\text{ ml}$  (0.02 mol)を滴下した。滴下終了後、バス温を $50^\circ\text{C}$ にし、更に約4時間反応させた。途中溶液が攪拌しにくくなったので、モノグライムを追加した。反応の終点は、G.C.によりオキシセタンピークの消失により確認した。

-5-

-6-

又、T.L.C.(ベンゼン:酢酸エチル=10:1)においてRf=0.9に生成物スポットが現れた(フェノールRf=0.8)。

反応溶液を水にあげ、下方有機層を分離し、有機層を5倍容量の水で3回振とうした。この有機層から



を得た。

IR: 3100  $\text{cm}^{-1}$ (芳香族C-H), 2950  $\text{cm}^{-1}$ (C-H), 1780  $\text{cm}^{-1}$ (C=O), 1590  $\text{cm}^{-1}$ , 1460  $\text{cm}^{-1}$ , 1400~1000  $\text{cm}^{-1}$ (広いピーク), 950  $\text{cm}^{-1}$ , 920  $\text{cm}^{-1}$ , 830  $\text{cm}^{-1}$ , 750  $\text{cm}^{-1}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm)=4.46(t, 2H), 7.2(m, 10H)

#### 実施例 4

ヨウ化カリウム83g(0.5mol)とテトラグライム10mlを攪拌しながら、それにテトラフルオロオキシセタン90ml(1mol)を滴下した。滴下終

了後、終夜攪拌を続け、引き続いて数日静置した。上澄みをデカンテーションで取って、減圧蒸留し、 $\sim 35^\circ\text{C}/95\text{mmHg}$ で $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COF}$ 60ml(107g)を、 $91\sim 96^\circ\text{C}/19\text{mmHg}$ で $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COCH}_2\text{CF}_2\text{COF}$ 20ml(32g)を得た。

MS:  $m/e=368$ ( $\text{M}^+$ , 100%), 271(7%), 241(35%), 191(42%), 111(69%), 95(38%), 83(88%), 64(46%)

$^{19}\text{F-NMR}$ (テトラグライム):  $-93.4\text{ppm}$ (br, COF),  $11.0\text{ppm}$ (s,  $\text{CF}_2\text{O}$ ),  $3.2\text{ppm}$ (t,  $\text{CF}_2\text{CO}$ ),  $35.9\text{ppm}$ (q,  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ )

#### 実施例 5

臭化カリウム6.6g(0.055mol)とテトラグライム20mlを攪拌しながら、それにテトラフルオロオキシセタン10ml(0.11mol)を滴下した。滴下終了後、4時間程攪拌を続け、次いで一夜静置した。上澄みが分かれなないので次の様に分析した。

-7-

$^{19}\text{F-NMR}$ (テトラグライムで希釈して測定)  
 $\text{BrCH}_2\text{CF}_2\text{COF} - 9.2\text{ppm}$ (br, COF)  
 $25.2\text{ppm}$ (t,  $\text{CF}_2$ )  
 $\text{BrCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{COF} - 91.2\text{ppm}$ (br, COF)  
 $10.7\text{ppm}$ (s,  $\text{CF}_2\text{O}$ )  
 $33.6\text{ppm}$ (t,  $\text{CF}_2\text{CO}$ )  
 $36.4\text{ppm}$ (t,  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ )  
 $\text{Br}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COF} 11.3\text{ppm}$ (s,  $\text{CF}_2\text{O}$ )  
 $43.2\text{ppm}$ (br,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ )

#### 実施例 6

塩化カリウム5g(0.066mol)、硫酸水素テトラブチルアンモニウム0.1gおよびジグライム20mlを攪拌しながら、それにテトラフルオロオキシセタン4ml(0.044mol)を滴下した。滴下終了後、攪拌を3時間続け、引き続いて終夜静置した。上澄みの一部分で $^{19}\text{F-NMR}$ を測り、沈殿を水にあげて、不溶物を濾別、水洗い、乾燥して、重合物1.8gを得た。

$^{19}\text{F-NMR}$ (ジグライム)

-8-

$\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_2\text{COF} - 87.9\text{ppm}$ (br, COF)  
 $30.2\text{ppm}$ (t,  $\text{CF}_2$ )  
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COF} - 97.9\text{ppm}$ (br, COF)  
 $11.2\text{ppm}$ (s,  $\text{CF}_2\text{O}$ )  
 $35.6\text{ppm}$ (t,  $\text{CF}_2\text{CO}$ )  
 $42.1\text{ppm}$ (t,  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ )  
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COF} 11.9\text{ppm}$ (s,  $\text{CF}_2\text{O}$ )  
 $45.8\text{ppm}$ (br,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ )

#### 実施例 7

水素化ナトリウム4.33g(0.118mol)を少量の乾燥グライムで3回洗浄した後、グライム10mlを加えた。それに、攪拌しながら、トリフルオロ酢酸12.5g(0.110mol)とグライム10mlの混合物を滴下した。滴下が終わり、水素の発生が終わった後、テトラフルオロオキシセタン9.6ml(0.106mol)を滴下した。滴下終了後、終夜攪拌を続け、その後しばらく静置した。上澄みの一部分を取って、 $^{19}\text{F-NMR}$ とGC-MSを測り、残りから減圧下、揮発成分(大部分)をドライアイス-メタノール浴中でトラップした。トラップさ

-9-

-10-

特開平 2-223538(4)

れたものを常圧で分留した。蒸留温度75℃以下、同80℃以上、およびホールドアップ(バス温100℃前後)に分かれ、ホールドアップに $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CO}-\text{F}$ および $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{COCH}_2\text{CF}_2\text{COF}$ が濃縮された。

$\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{COF}$

IR:  $1900\text{ cm}^{-1}$ および $1880\text{ cm}^{-1}$ ( $-\text{COF}$ ),  $1820\text{ cm}^{-1}$ ( $-\text{COO}-$ )

MS:  $m/e = 205$  ( $\text{M}^+ - \text{F}$ , 0.3%), 185 (0.5%), 177 (18%), 127 (46%), 111 (100%), 99 (4.9%), 83 (95%), 69 (92%)

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $-96.8\text{ ppm}$ (l,  $\text{COF}$ ),  $-2.0$  (s,  $\text{CF}_3$ ),  $35.8$  from TFA (td,  $\text{CF}_2$ )

$\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COF}$

MS:  $m/e = 313$  ( $\text{M}^+ - \text{F}$ , 0.2%), 285 (2.5%), 219 (11%), 205 (7%), 177 (68%), 127 (9%), 111 (82%), 83 (95%), 69 (100%), 64 (61%)

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $-96.8\text{ ppm}$ (s,  $\text{COF}$ ),  $-1.$

$1\text{ ppm}$ (s,  $\text{CF}_3$ ),  $2.3\text{ ppm}$ (s,  $\text{CF}_2\text{O}$ ),  $36.4\text{ ppm}$ (l,  $\text{CF}_2\text{CO}$ ),  $42.0\text{ ppm}$  from TFA (t,  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ )

実施例 8

500 ml フラスコにテトラグライム 200 ml、フッ化セシウム 5.0 g (0.03 mol) およびヘキサフルオロプロピレンオキシドダイマー 100 g (0.30 mol) を仕込み、水浴中で20℃に保ち、テトラフルオロオキセタン 50.0 g (0.38 mol) を滴下した。滴下終了後、更に5時間攪拌を続けた後、蒸留操作を行い、 $140^\circ\text{C}/760\text{ mmHg}$ で $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COF}$  3 g を得た。 $d = 1.67$  ( $25^\circ\text{C}$ )。

元素分析

	C	H	F
計算値:	23.6%	0.4%	65.9%
実測値:	23.4%	0.4%	65.8%

特許出願人 ダイキン工業株式会社

代理人 弁理士 青山 稔 ほか1名